

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-001645

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/34

(21)Application number : 11-178743

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 24.06.1999

(72)Inventor : TONOI KAZUTO  
OKAMOTO TOSHINORI  
TANAKA AKIHIRO

## (54) THERMALLY REVERSIBLE MULTIPLE COLOR RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new reversible multiple color recording medium by which a more accurate, finer and clearer multiple color image can be expressed, and wherein a re-writing can be freely performed by deleting the image.

SOLUTION: A writing is performed by using at least three laser beams, and this thermally reversible multiple color recording medium is constituted by laminating at least following three layers of respective thermally reversible color recording layers (A) to (C) on a base sheet 5. That is, the thermally reversible multiple color recording medium comprises (A) a thermally reversible color recording layer 1 comprising a first thermally reversible color developing layer 1a and a first laser beam absorbing layer 1b having a wavelength to develop a color of the color developing layer, (B) a thermally reversible color recording layer 2 comprising a second thermally reversible color developing layer 2a and a second layer beam absorbing layer 2b having a wavelength to develop a color of the color developing layer, and (C) a thermally reversible color recording layer 3 comprising a third thermally reversible color developing layer 3a and a third laser beam absorbing layer 3b having a wavelength to develop a color of the color developing layer. More preferably, a transparent heat insulating layer (glass bead or the like) is inserted between the recording layers 1 and 2, and 2 and 3. A multiple color recording/deletion is performed with colors of red, blue, green and the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-1645

(P2001-1645A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

B 4 1 M 5/26  
5/34

B 4 1 M 5/18

1 0 1 A 2 H 0 2 6

B

Q

N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-178743

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 御宿 和人

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

(72) 発明者 岡本 俊紀

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

(72) 発明者 田中 章博

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

Fターム(参考) 2H026 AA07 AA09 AA11 AA24 BB01

DD46 DD53 FF13

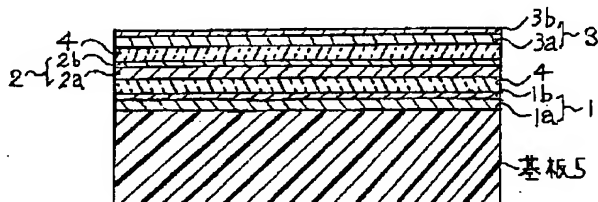
(54) 【発明の名称】 熱可逆性多色記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 より正確で、且つ微細で鮮明な多色画像で表現でき、そしてこれを消去する書き換え自由な新たな可逆性多色記録媒体を提供すること。

【解決手段】 少なくとも3つのレーザ光を使って書き込みを行うもので、それは基板5上に少なくとも次の

(A) ~ (C) の各熱可逆カラー記録層の3層が積層されてなる熱可逆性多色記録媒体である。(A) 第1の熱可逆カラー発色層1aと該発色層の発色のための波長を有する第1レーザ光の吸収層1bとからなる熱可逆カラー記録層1、(B) 第2の熱可逆カラー発色層2aと該発色層の発色のための波長を有する第2レーザ光の吸収層2bとからなる熱可逆カラー記録層2、(C) 第3の熱可逆カラー発色層3aと該発色層の発色のための波長を有する第3レーザ光の吸収層3bとからなる熱可逆カラー記録層3。該記録層1と2、2と3との間に透明断熱層(ガラスビーズ等)4を介在させるとより好ましい。赤、青、緑等の色で多色記録・消去が行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板(5)上に、少なくとも次の(A)～(C)の各熱可逆カラー記録層の3層が積層されてなることを特徴とする熱可逆性多色記録媒体。

(A)第1の熱可逆カラー発色層(1a)と該発色層の発色のための波長を有する第1レーザ光の吸収層(1b)とからなる熱可逆カラー記録層(1)

(B)第2の熱可逆カラー発色層(2a)と該発色層の発色のための波長を有する第2レーザ光の吸収層(2b)とからなる熱可逆カラー記録層(2)

(C)第3の熱可逆カラー発色層(3a)と該発色層の発色のための波長を有する第3レーザ光の吸収層(3b)とからなる熱可逆カラー記録層(3)

【請求項2】前記請求項1において、積層される少なくとも3層の熱可逆カラー記録層(1、2、3)の層間に更に透明断熱層(4)が積層されてなることを特徴とする熱可逆性多色記録媒体。

【請求項3】前記透明断熱層(4)が、厚さ5～100μmでドット状に植設された微細ガラスビーズによりなる請求項2に記載の熱可逆性多色記録媒体。

【請求項4】前記各熱可逆カラー発色層(1a、2a、3a)における色相が赤、青、緑のいずれかの3色よりなる請求項1又は2に記載の熱可逆性多色記録媒体。

【請求項5】前記各レーザ光が半導体レーザから発せられる波長600～1000nmの光の中から選ばれる請求項1、2又は4のいずれか1項に記載の熱可逆性多色記録媒体。

【請求項6】前記各レーザ光の吸収層(1b、2b、3b)がモル吸光係数10000以上の赤外線吸収剤の中から各々選ばれてこれを含有してなる請求項1、2、4又は5のいずれか1項に記載の熱可逆性多色記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にレーザ書き込みに適した改良された熱可逆性多色記録媒体に関する。該記録媒体は、これ自身を書き換えのできる各種広告媒体に使用したり、書き換え又は再使用の可能な各種カード類に合体して使用することもできる。

## 【0002】

【従来の技術】一般に可逆性記録媒体については、電子写真学会誌第35巻第3号(1996)、148～154頁に「リライタブルマーキング技術の最近の動向」として特集解説されてもいるように、物理変化を原理として単に白濁のみの単色で画像表現する場合と、化学変化を原理として多色で画像表現する場合の2つがある。前者の単色による可逆性(リライタブル)記録媒体では、これをカード式にして既に1部ガソリンスタンド等で実用されているが、後者の多色による可逆性記録媒体ではまだ実用の段階ではないのが現状である。カラー化のニーズは高いことから、今後の大きなテーマとして研究が

進められて行くものと考えられる。

【0003】可逆性多色記録媒体について特許出願で見られる近年の技術として、例えば特開平8-80682号公報を挙げることができる。該公報の基本技術思想は、各々その色特有の波長光を吸収して発熱する複数の非可逆染料(一般に印刷インキに使用されている染料又は有機顔料)を含む一層からなる着色層を下層にして、その上に特定の温度(該非可逆染料の発熱による温度)で透明又は非透明(白濁)に可逆的に変えるリライタブル層を積層して可逆性多色記録媒体とするものである。ここで該一層からなる着色層を各色層に分けて、各色層毎にその上に該リライタブル層を設け、これを透光性の断熱層(空気)を介して各々積層し該記録媒体としても良い旨も記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記号公報とは異なる別の角度から種々検討してきた。その結果、より鮮明な多色画像でもって耐久性にも優れた可逆性多色記録媒体を見い出すことができ、本発明に到達した。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、まず請求項1に記載するように、基板(5)上に少なくとも次の(A)～(C)の各熱可逆カラー記録層の3層が積層されてなる熱可逆性多色記録媒体を主たる手段とするものである。

(A)第1の熱可逆カラー発色層(1a)と該発色層の発色のための波長を有する第1レーザ光の吸収層(1b)とからなる熱可逆カラー記録層(1)

(B)第2の熱可逆カラー発色層(2a)と該発色層の発色のための波長を有する第2レーザ光の吸収層(2b)とからなる熱可逆カラー記録層(2)

(C)第3の熱可逆カラー発色層(3a)と該発色層の発色のための波長を有する第3レーザ光の吸収層(3b)とからなる熱可逆カラー記録層(3)

【0006】そして前記主発明に関連して請求項2の発明も提供する。それは前記積層される少なくとも3層の熱可逆カラー記録層(1、2、3)の層間に更に透明断熱層(4)が積層されることを特徴とした熱可逆性多色記録媒体である。ここで該透明断熱層(4)が、好ましい形態として、厚さ5～100μmでドット状に植設された微細ガラスビーズにより設けらる(請求項3)。

【0007】又前記請求項1又は2に従属して請求項4、5及び6に記載する発明も提供する。以下本発明を次の実施形態で詳述する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】まず、本発明の熱可逆性多色記録媒体(以下HRC媒体と呼ぶ。)は、ある情報を少なくとも波長の異なる3つのレーザ(光)を使って自由に書き込み、その書き込んだ情報を3色以上の画像ですばや

く表現(顕色)する。逆にこれをおある温度で急冷したり、除冷するとその表現カラー画像がそのまま維持されたり、消去されたりする。この表現と消去の繰り返し動作のできる、つまりリライタブルカラー情報記録媒体を新たな構成によって可能にしたものと言える。

【0009】ここで特に書き込みをレーザー光に特定しているのは、他の例えばサーマルヘッドからの熱放出とか、磁気、電界、圧力等による書き込み方法に比較してより微細な画像が、より鮮明に迅速に書き込まれることと、非接触状態で配置できるということで、汚れや損傷等の危険性もないためである。

【0010】そこで前記少なくとも3つのレーザー光による書き込み可能なHRC媒体はどのような構成によっているかを、請求項1に基づいて説明する。

【0011】まずHRC媒体は、安全で取り扱いやすく(製造上、使用上)するために基板5上に設けられる。該基板の使用形態(素材、厚さ、透明～不透明、用途等)は、例えば次のとおりである。素材については、例えば板紙、合成紙、合成繊維による不織布、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、環状ポリオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート等の結晶性又は非晶性の熱可塑性樹脂によるシート状物、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系、イミド系等の熱硬化性樹脂によるシート状物、セラミック、ガラス等の無機のシート状物が挙げられる。勿論これら適宜2種以上を複合した複合シートであっても良い。これらの厚さは、一般に約0.1～3mmとされる。また透明～(半透明)～不透明については、これは特に用途との関係で決められる。例えば、ポスタ等のディスプレイ的な用途では透明ないし半透明のシート、各種カード類との合体では、不透明のシートを選ぶ。そして、これらが透明な場合は無着色であり、半透明～不透明な場合は白色系であることが好ましい。白色化は、酸化チタンによる練り込み又は表面コーティング、表面粗化等の方法がある。尚、前記シートに接着性を付与するために、物理的(コロナ放電等)、化学的(酸化剤による表面酸化等)方法によって前処理を行ってもよいし、必要ならアンカーコート層を設けてもよい。

【0012】そして前記基板5上に少なくとも(A)～(C)の熱可逆カラー記録層(1)、(2)、(3)が各々独立して積層されるが、これは少なくとも波長の異なる3つのレーザー光を使って、少なくとも各々3色で画像表現するためである。従って特に(A)を第1、

(B)を第2、(C)を第3と呼称しているのは、これら少なくとも3つに区別するために呼ぶ便宜的なものであり、積層(該記録層一色相)の順序を言っているものでもない。尚該記録層の積層順序は、視認性のより向上の点から濃色系を最下層にして、順次上に淡い色が積層されてなるようにするのが好ましい。例えば赤、青、緑

又は黄の3色相の場合では赤を最下層に、青を中間層に、緑又は黄を最上層にする。

【0013】前記少なくとも第1、第2、第3における熱可逆カラー記録層(1、2、3)は、各々に対応して熱可逆カラー発色層(1a、2a、3a)とレーザー光吸収層(1b、2b、3b)とからなっている。次にこの各該発色層と吸収層について詳述する。

【0014】まず前記各熱可逆カラー発色層は、例えば赤、青、緑の3色相で色表現する場合、各々の発色源である電子供与性染料の前駆体(以下発色剤と呼ぶ。)と、該発色剤に対して温度と共に顕減色作用をする電子受容性化合物(以下顕色剤と呼ぶ。)の両者を主成分とし、これをバインダー樹脂に混合し分散して各該層としている。ここで該樹脂の存在は、発色と消色のより鮮明で忠実な繰り返し作用の面からは、無い方が好ましい。しかし発色剤と顕色剤とを均一に分散し、基板5との密着性を強固なものにするためには、該樹脂の併用が望ましい。但し、その組成量は、可能な限り少量であることが望ましい。

【0015】前記発色剤としては、例えば赤色では2-クロロ-6-ジエチルアミノフルオランラクトン、3-メチル-6-ジエチルアミノフルオランラクトン等のフルオランラクトン化合物。青色では、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-6-エトキシフェニル)-3-(1-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド等のフタリド系化合物。緑色では、7-(N,N-ジベンジルアミノ)-3-(N,N-ジエチルアミノ)フルオランラクトン、7-(N-オクチルアミノ)-3-(N,N-ジエチルアミノ)フルオランラクトン等のフルオランラクトン化合物。他に黄色では、3-メトキシ-6-メトキシフルオランラクトン等のフルオランラクトン化合物、黒色では、7-(2-クロルフェニルアミノ)-3-(ジエチルアミノ)フルオランラクトン、6-メチル-7-(2,4-ジメチルフェニルアミノ)-3-(ジエチルアミノ)フルオランラクトン等のフルオランラクトン化合物が例示できる。勿論これらは常態では、無色又は淡着色をしていて、常態で各々着色しているインキ用染料、顔料とは異なっている。

【0016】また、前記顕色剤は、基本的には、前記発色剤を発色させる顕色能を示す構造部分と、分子間の凝集力をコントロールする長鎖脂肪族構造部分とを合わせ有する化合物であれば特に制限するものはない。例えば、該顕色能を示す構造部分ではリン酸基、カルボン酸基、芳香族基等で、該凝集力をコントロールする構造部分では炭素数C10以上、好ましくはC12～C24の長鎖アルキル基である。具体的化合物を例示すると、N-ベヘニロイル-4-アミノフェノール、p-(オクタ

デシルチオ) フェノール、p-(エイコシルオキシ) フェノール、p-ヘキサデシルカルバモイルフェニール、4-(N-ペヘノイルアミノ) フェノキシ酢酸等の長鎖アルキル芳香族系化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ブロモヘキサデカン酸、3-オキソオクタデカン酸、オクタデシルリンゴ酸、オクタデシルチオリン酸、2-オクタデシルペンタニン酸等の長鎖アルキルモノ又はジカルボン酸化合物、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸等の長鎖アルキルリン酸化合物等を挙げることができる。

【0017】又前記バインダー樹脂としては、まず発色剤と顔色剤とに対して相容性があり、基板5との密着性に優れ、溶剤(水または有機溶剤)に溶解し、それ自身の透明、耐熱及び耐候性にも優れている樹脂ということを検討して選択するのがよい。かかる条件の樹脂に適合する樹脂は種々考えられるが、非晶性の熱可塑性ポリマの中で選ぶのがより好ましい。

【0018】前記バインダー樹脂としての非晶性の熱可塑性ポリマは、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合ポリマ、ポリスチレン又はこれと他のビニルモノマとの共重合ポリマ、アクリル系の単独又はこれと他のビニルモノマとの共重合ポリマ、マレイン酸系共重合ポリマ、ポリビニルアルコール系ポリマ、環状オレフィン系ポリマ等のビニル系ポリマ、フェノキシポリマ、ポリウレタン、ポリカーボネート、エステル系ポリマ(非晶性)、半合成セルロース(エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース)、デンプン等を挙げることができる。尚、あえて結晶性の熱可塑性ポリマを使用する場合には、可能な限り結晶化度が低く、融点の低いものを選ぶのがよい。

【0019】前記各熱可逆カラー発色層を構成する前記、何れかの発色剤、顔色剤及びバインダー樹脂の組成割合は、種々の条件を勘案して、予備実験により決定するのがよいが、大略次の通りである。発色剤15~40重量%、顔色剤85~60重量%そして、バインダー樹脂は、発色剤と顔色剤との合計量に対して1~10重量%。尚、該発色層の形成特性や発色/消色特性等の改善のために、例えば分散剤、界面活性剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、発色安定剤、消色促進剤、一般の感熱紙に使われるような増感剤等の添加剤の微量添加は許容される。

【0020】そして前記各熱可逆カラー発色層の基板4への形成手段は、一般には次の方法が採られる。まず所望量の樹脂バインダーを有機溶剤に溶解する。溶解量は、該樹脂に対する溶解性とか形成方法によって異なるので一義的に決められないので、予備テストによって決めるのが良い。次に溶解された溶液中に所定の発色剤と顔色剤の必要量を各々別個又は両者予め混合したものを添加する。添加後は、十分に攪拌し全体を均一に分散

る。ここで、混合条件にも、混合順序にも制限はない。そしてコーティング手段(スピンコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、スクリーン印刷法等)により所定厚さに塗布し、乾燥する。

【0021】ここでコーティングする前記各発色層の層厚は、これを最下層にするか、中間層にするか、最上層にするかによって変えることが好ましい。これは上層が厚いとレーザ光の透過を悪くし、その結果表示される画像の発色濃度、シャープ差等に悪影響がでやすくなるからである。だからと言ってあまりに薄くすることは、その層自身の発色濃度を下げることになる。従って、かかることに留意し事前チェックにより決めるのがよいが、一般的に言える範囲は、1~30 $\mu$ m、好ましくは5~20 $\mu$ mであり、この中で各発色層に最適な層厚を見出す。

【0022】次に前記各熱可逆カラー発色層(1a)(2a)(3a)に対応して設ける第1、2、3のレーザ光の吸収層(1b)、(2b)、(3b)について詳述する。

【0023】前記各吸収層は、各々波長の異なる第1、第2又は第3のレーザ光をすばやく吸収し熱(所定温度)に変換し、そしてこれを各々の前記発色層に忠実に、且つ高効率で伝達するに必要なものである。従って該吸収層は、該発色層をどのような色相にするかによって決まり、レーザ光(波長)も決まることになる。これは逆に各々の使うレーザ光の波長を決めれば該吸収層、それに対する該発色層も決まることにもなる。尚該吸収層の色味と発色層の色味とは可能な限り合わせるようにするのがよい。

【0024】ここでまず使用するレーザ光は、一般に約600~1000nm、好ましくは650~900nmの波長域を有するものが選択され、更にこの波長域内で決められた波長は可能な限り単波長であるのがよい。尚該レーザ光の発生源は、ガスレーザ、固定レーザ、半導体レーザ等が対象になるが、中でも光出力20mW程度の半導体レーザが好ましい。

【0025】そして前記決められた各レーザ光に対しての前記各吸収層は、具体的には次のような内容のものである。まず該層は、選択されたレーザ光からの波長を選択的に高効率で吸収し、そのまま所定の熱(温度)エネルギーに変換することのできるレーザ光吸収剤が主成分となって形成される。ここでかかる吸収剤のより有効な選択は、前記決められた各発色層の発色色度への影響、耐久性(反復加熱と冷却に対する耐熱性)、製膜性、発色層との密着性等を考慮して決めるのは勿論であるが、更にモル吸光係数も考慮することも好ましいことである。

【0026】前記モル吸光係数(分子吸光係数ともいう。)は、一般に色素分子が光を吸収する強さと表現されるが、本発明においては、前記吸収剤分子がレーザ光から発せられる600~1000nm(可視ないし赤外

線波長)の範囲の中での吸収の強さということになる。そして、これはJIS K0212に記載される吸光度測定法によって測定することができる。このモル吸光係数も加味すると、該吸収剤は数値的には10000以上のレーザー光吸収剤、より好ましくは20000以上の該吸収剤であり、更には特定されるレーザー光に対して、吸収波長ピークの幅が200nm以下のものであることも条件に入れると、より一層好ましい赤外線吸収剤を選ぶことができる。

【0027】対象となる前記レーザー光吸収剤を系類別に例示すると、一般に知られているシアニン系、フタロシアニン系、インドシアニン系、ナフトロシアニン系、アントラキノン系、ポリメチン系、アミニウム系、イモニウム系、ジチオール系、金属錯体系等で、この中で更に前記条件を基に、前記発色層の発色に特有の熱変換波長のみを吸収する該吸収剤を選ぶことになる。

【0028】前記各吸収層(1b)、(2b)、(3b)への前記各発色層(1a)、(2a)、(3a)上へ形成手段を例示すると次の通りである。まず選択された少なくとも3種のレーザー光吸収剤をそのまま有機溶媒に所定量を溶解するか、又は前記バインダー樹脂の少量の共存と共に溶解して各塗布液を調整する。次に該各塗布液を対応する該各発色層上全面に、(前記発色層の場合に例示するいずれかの)コーティング方法でコーティングする。コーティング後は加熱乾燥して有機溶媒を蒸発除去し終了する。ここでコーティングによって最終的に得る該各吸収層の層厚については、種々の条件(レーザー光吸収能、衝撃に強い密着力と耐久性、更には吸収剤自身の着色による発色層への影響の小さいこと等)を勘案して決めることが好ましく、それは約0.1 $\mu$ m~5 $\mu$ mを目安としてこの中で決めると良い。尚有機溶剤については、一般にエーテル類(鎖状又は環状)、脂肪族アルコール類、ケトン類(鎖状又は環状)、脂肪族エステル類、脂肪族ニトリル類、塩素化メタン類等が使用される。又バインダー樹脂の併用は、一般にはレーザー光の吸収効率、発色層への熱伝導効率、赤外線吸収剤の吸収ピーク幅(広げる方向)等の点では悪くする傾向があるので、可能な限り使用しない方が望ましい。使用する場合は、特に膜強度とか、成膜性の点でやもう得ない場合に限り、しかも可能な限り少量にするのが良い。

【0029】前記各熱可逆カラー記録層(1)、(2)、(3)は、基本的には基板5上に順次直接積層されて目的の熱可逆性記録媒体を得ることになるが、各々の該記録層を一旦該基板よりもより薄いPET等のフィルムに設けて、これを各積層して該記録媒体としても良い。

【0030】又より一層鮮明な色画像でもってより迅速に効率良く記録でき、また消色もできるものであることはより望ましいことであり、そのための手段として請求項2を提供し解決をはかるが、該記手段は、請求項1に

おける少なくとも3層からなる熱可逆カラー記録層

(1)(2)(3)の層間、つまり(1)と(2)の間と、(2)と(3)の間に少なくとも2つの透明断熱層(4)を介在させると言うものである。この透明断熱層は、該記録層間を断熱する作用をするので、熱が伝わりにくくなる。つまり各々隣接する該記録層の該記録層で独自に受けた熱が他に逃げることなく、そのまま発色に利用される。その結果隣接する該記録層の発色、消色に影響を及ぼすことが軽減されるので、より鮮明な色画像が迅速に、正確に再現されるようになる。又繰り返し使用の耐久性もより向上する。

【0031】前記透明断熱層(4)は、具体的には5~100 $\mu$ m程度の層厚とし、これを空気層で形成するか、透明接着性樹脂を含む粒径2~40 $\mu$ m程度のガラスビーズ等で形成する。ここで空気層の場合は、例えば5~100 $\mu$ mの隙間が空くように周囲にスペーサを入れて全くの空気層とするか、高さ5~100 $\mu$ mのドット(点)スペーサ(透明バインダー樹脂による)を全面的に散在して空気層とする等の方法がある。特に後者の場合には、熱可逆性多色記録媒体のサイズに関係なく確実に空気層が形成されるので好ましい。又該ガラスビーズによる場合は、可能な限り少量の透明接着性樹脂を使って有機溶剤と共に該ガラスビーズを混合し、これを全面的に又は微細ドットで散在するようにコーティング(植設)する。この中でも所望する層厚が該記録媒体のサイズに関係なく確実に、且つ形成にも容易である理由から該ガラスビーズで、更にはこれをドットで散在状に植設して形成する方法が好ましい。

【0032】尚前記得られた熱可逆性多色記録媒体は、そのまま使用するが、少なくとも最上層にあるレーザー光吸収層を保護(空気、水、温度等の環境雰囲気、使用中、作業工程中での損傷等からの保護)することは、好ましいことであるので、その為に可能な限り透明でレーザー光も良く透過(吸収せず)する素材を、膜厚0.1~10 $\mu$ m程度全面的に被覆するのも良い。該素材としては特定はしないが樹脂による場合は、光硬化性の透明樹脂、例えばアクリル系、エポキシ系、ウレタン系、シリコン成分を結合するアクリル・エポキシ系、アクリル・ウレタン系、アクリル・シリコン系等の前駆体をコーティングし光硬化する。一方ゾル・ゲル法による酸化ケイ素膜、スパッタリング法による酸化珪素膜またはITO(インジウム錫酸化物)膜等を保護膜とすることもできる。勿論これらによる保護層を設けても発・消色作用には影響されないが、これも本発明が特定の構成によって成っているためである。

【0033】

【実施例】以下に本発明を比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、該例中でいう発色度は次の方法によって測定しL\*a\*b\*表色系で現したものである。つまりJIS Z8729に基づいて製作されているミ

ノルタ株式会社製の色彩色差計“CR-200”を用いて、各例において白色基板上に積層して得た赤、青、緑の熱可逆3色記録板（媒体）に、まず赤に対応するレーザー光を照射し赤を発色させてこれの $L^*a^*b^*$ を測定する。測定が終わったら80°Cに加熱して赤を消色する。次に青に対応するレーザー光を照射し同様に発色—測定—消色。最後に緑に対応するレーザー光を照射し同様に発色—測定—消色する。ここで $L^*$ は各色の明度指数で数字が大きい程淡く、濃さに欠ける（逆に小さいと濃くなり黒っぽくなる）。 $a^*b^*$ は、色相と彩度を示す色度で、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図から明らかなように $a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向、そして $b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を示している。

【0034】（実施例1）まず、次の処方で赤、青、緑の熱可逆カラー発色層用組成液を調製した。

赤発色用：熱可逆性赤色発色剤として2-クロロ-6-ジエチルアミノフルオロラクトン粉体を40重量部、これに2.5重量%のポリビニルアルコールの水溶液90重量部を添加し、十分に混合分散した（A液）。一方顔色剤としてN-ベヘニロイルアミノフェノール粉体を100重量部、これに2.5重量%のポリビニルアルコール水溶液400重量部を添加し、十分に混合分散した（B液）。そして該A液65重量部、該B液250重量部を採取しこれに10重量%のポリビニルアルコールの水溶液100重量部及び水200重量部を添加し十分に混合して赤発色用組成液とした（赤発色液）。

青発色用：前記赤色発色剤に替えて、可逆性青色発色剤として3-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリドを用いる以外は、前記と同一条件で各調製して青発色用組成液を得た（青発色液）。

緑発色：前記赤色発色剤に替えて、可逆性緑色発色剤として、7-（N,N-ジベンジルアミノ）-3-（N,N-ジエチルアミノ）フルオロラクトンを用いる以外は、前記と同一条件で各調製して緑発色用組成液を得た（緑発色液）。

【0035】一方前記各発色層に対応するレーザー光吸収層用組成液を次の処方調製した。

赤吸収用：吸収ピーク幅50nmで最大吸収ピーク830nmの波長を吸収するフタロシアニン系吸収剤0.1g

を酢酸エチル20gに溶解した（赤吸収液）。

青吸収用：吸収ピーク幅50nmで最大吸収ピーク655nmの波長を吸収するフタロシアニン系吸収剤0.1gを酢酸エチル20gに溶解した（青吸収液）。

緑吸収用：吸収ピーク幅50nmで最大吸収ピーク780nmの波長を吸収するフタロシアニン系吸収剤0.1gを酢酸エチル20gに溶解した（緑吸収液）。

【0036】次に厚さ125 $\mu$ mの白色不透明PETフィルム（ $L^*=99.44$ ,  $a^*=-0.57$ ,  $b^*=0.19$ ）を基板5として、この上に前記各熱可逆カラー発色層用組成液及びレーザー光吸収層用組成液とを、下記の手順で順次コーティングし積層して所望する3色の熱可逆性記録体を作製した。該PETフィルムの全面に、まず前記赤発色液を塗布、乾燥して10 $\mu$ mの第1熱可逆赤発色層1aを設け、次に該1aの上に前記赤吸収液を塗布、乾燥して1 $\mu$ mの第1レーザー光吸収層1bを設け第1の熱可逆赤記録層1とした。次に熱可逆赤記録層1上に前記青発色液を塗布、乾燥して10 $\mu$ mの第2熱可逆青発色層2aを設け、引続き該2aの上に前記青吸収液を塗布、乾燥して1 $\mu$ mの第2レーザー光吸収層2bを設け第2の熱可逆赤記録層2とした。そして最後に該熱可逆赤記録層2上に前記緑発色液を塗布、乾燥して10 $\mu$ mの第3熱可逆青発色層3aを設け、続きに該3aの上に前記緑吸収液を塗布、乾燥して1 $\mu$ mの第3レーザー光吸収層3bを設け第3の熱可逆緑記録層3とした。

【0037】そして前記作製した3色の熱可逆性記録体について赤、青、緑の順で発色・消色のテストを行い性能を確認した。ここで発色は赤発色は830nmに、青発色は655nmに、緑発色は780nmに各々最大単波長をもつ半導体レーザー光を各々別個に該記録体の上から照射することで行った。消色は発色して発色度 $L^*a^*b^*$ を測定してから次の発色を行う前に80°Cにすることで行った。結果は各色共に効率良く発色し又消色した。その時の発色度を表1にまとめた。尚各色に付き発色と消色とを100回繰り返した時点で各色の発色度 $L^*a^*b^*$ 化を測定したが、最初（表1）との間に差はなかった。

【0038】（表1）

実施例 NO	発色	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	赤	84.53	18.40	16.23
	青	89.65	-4.99	-8.86
	緑	63.47	-12.20	6.05
2	赤	82.95	20.43	16.34
	青	88.82	-6.48	-9.21
	緑	60.18	-14.37	6.21

【0039】（実施例2）（請求項2の例）

50 まず実施例1と同一条件にて、前記赤発色液、青発色

液、緑発色液及び赤吸収液、青吸収液、緑吸収液を調製した。

【0040】一方透明断熱層用の塗布液として粒径25 $\mu$ mのガラスビーズを20重量%を含む光硬化性の透明アクリル系樹脂前駆体液（断熱層用液）を調製し、そしてこれを使って次のようにして該断熱層が積層介在されてなる3色の熱可逆性記録体を作製した。実施例1と同じ白色PETフィルムを基体として、該例と同じ条件でまず該赤発色液と該赤吸収液とを順次塗布・乾燥して、第1の熱可逆赤記録層1を設けた。次に該赤記録層上に層厚27 $\mu$ mになるように、該断熱層用液をピッチ間隔5mmで格子状にスクリーン印刷にて植設し、紫外線照射して硬化しガラスビーズドットによる透明断熱層4を設けた。次に該透明断熱層の上に、実施例1と同じ条件で該青発色液と該青吸収液とを順次塗布・乾燥して、第2の熱可逆青記録層2を設けた。そして該青記録層上に層厚27 $\mu$ mになるように、再度該断熱層用液をスクリーン印刷にて塗布し、紫外線照射して硬化して透明断熱層4を設けた。最後に該透明断熱層の上に実施例1と同じ条件で前記緑発色液と緑吸収液とを塗布・乾燥して第3の熱可逆緑記録層3を設けて終了した。尚得られた熱可逆性記録体の構成を実施例1と共に図1に図示する。

【0041】そして前記得た3色の透明断熱層を介在する熱可逆性記録体について、実施例1と同一条件で各々に対して半導体レーザ光を照射し、発色と消色のテストを行い断熱効果の確認を行った。その結果、まず各発色状況を目側で観察すると、各色共に実施例1よりも発色そのものが若干早く、且つ若干より鮮明に感じられた。そして各発色の色度L\*a\*b\*を測定しこれを表1にまとめた。この表でより鮮明であることが立証できる。尚各色に付き発色と消色とを150回繰り返した時点で、各色の発色度L\*a\*b\*を測定したが、最初（表1）との間に差は見られなかった。又前記3つの半導体レーザ光を同時に照射したところ、単色の場合と同じように鮮明な色で3色が同時に発色し、そしてこれを80℃にすると直ちに全色が消色したことも確認した。

【0042】（比較例1）実施例1で使用した熱可逆性の赤色発色剤と青色発色剤と緑色発色剤とを等分量で混合したものを40重量部、これに2.5重量%のポリビニルアルコールの水溶液90重量部を添加し十分に混合分散した（C液）。そして該C液を実施例1で用いた白

色PETフィルムに層厚10 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥して1層からなる3色混合の熱可逆記録層を設けた。

【0043】次に前記熱可逆記録層の上に、実施例1で使用したと同一の赤吸収液、青吸収液、緑吸収液を使って順次塗布し、乾燥して各々1 $\mu$ m層厚のレーザ光（第1、2、3）吸収層を積層した。

【0044】前記得られた3色の熱可逆性記録媒体に、実施例1と同様に655nm、780nm、830nmの半導体のレーザ光を使って各々発色し、また消色して発色状況を見た。その結果いずれの波長のレーザ光に対しても3色がほぼ同時に発色してしまい、単色での発色は見られなかった。少なくとも発色したい色数に相当する数の熱可逆カラー記録層を各々独立して積層し、これをその記録層の発色に固有の波長を持つレーザ光で発色させ、また冷却して消色すると言う本発明の熱可逆性記録媒体と顕著な差のあることがよく理解できる。

【0045】

【発明の効果】本発明は前記の通り構成されているので、次のような効果を奏する。

【0046】まず、各々単独層として少なくとも3色の熱可逆記録層により積層されてなる熱可逆多色記録媒体と、該媒体に対して波長の異なる少なくとも3つのレーザ光を組み合わせることで極めて迅速に、鮮明な色で多色発色させることができ、そして冷却することで直ちに消色することが可能になった。

【0047】多数回の発・消色の反復使用でも性能低下が小さく、耐久性に大きな改善が見られるようになった。

【0048】レーザ光で書き込みを行うので、より微細部分までカラー表現できるようになった。その結果より広い範囲での活用が可能になり、ハードコピーに取って変わる可能性も出てきた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の熱可逆性3色記録媒体を断面図で示す。

【符号の説明】

- 1 熱可逆赤記録層
- 2 熱可逆青記録層
- 3 熱可逆緑記録層
- 4 透明断熱層（ガラスビーズ）

【図1】

